

Mechanismen der Oberflächendesoxidation während des Vakuumlötens von Edelstählen

L. Wegewitz^{1,2}, M. Marschewski¹, W. Maus-Friedrichs^{1,2}

¹ Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien

² Clausthaler Zentrum für Materialtechnik

Technische Universität Clausthal

l.wegewitz@pe.tu-clausthal.de

U. Holländer, K. Möhwald

Institut für Werkstoffkunde der Leibniz Universität Hannover

hollaender@iw.uni-hannover.de

Abstract

Das Vakuumlöten von korrosions- und hitzebeständigen Edelstählen ist eine wichtige Fügetechnik, die unter anderem in der Produktion von Abgaskomponenten für Kraftfahrzeuge eingesetzt wird. Die physikalischen und chemischen Vorgänge, die während des Lötprozesses an den Grenzflächen stattfinden, sind kaum untersucht. Mit dem Ziel, aus dem Verständnis dieser Prozesse heraus die Lötbarkeit von Hochleistungsstählen zu verbessern, wird ein Vergleich zwischen einem aluminiumhaltigen ferritischen Edelstahl und einem aluminiumfreien austenitischen Edelstahl gezogen. Anschließend wird ein Ansatz zur Verbesserung der Lötbarkeit von Edelstählen in silandotiertem Argon-Großvakuum vorgestellt.

1 Einleitung

Mit der Aussage: „Fügen – der Prozess des Verbindens von Teilen oder Komponenten, um aus ihnen ein Ganzes oder eine Struktur herzustellen – ist gleichzeitig das allgegenwärtigste und am wenigsten verstandene Verfahren der Produktionstechnik.“ [1] beginnt R.W. Messler sein Hauptwerk „Joining of Materials and Structures“. Dieses

Zitat trifft auf die Fügetechnik des Vakuumlötens zu. So werden zum Beispiel allein in Deutschland jährlich Millionen von Abgaskomponenten für Kraftfahrzeuge, wie beispielsweise Abgasrückführungskühler, in Vakuumlötprozessen gefügt.. Nichtsdestotrotz sind viele der chemischen und physikalischen Mechanismen, die dem Vakuumlöten von insbesondere korrosions- und hitzebeständigen Edelstählen, die für derartige Bauteile verwendet werden, zugrunde liegen, kaum untersucht. Hier hakt diese Arbeit ein, die der Fragestellung nachgeht, welche Vorgänge an den Oberflächen von Edelstählen während des Lötprozesses ablaufen. Dazu wird aus der Forschung an den Grundlagen heraus die Brücke zwischen Labor und Anwendung geschlagen.

Ein erfolgreicher Lötprozess kann nur dann stattfinden, wenn die zu verbindenden Bauteiloberflächen vom Lot benetzt werden können. Voraussetzung dafür sind oxidfreie Oberflächen der Werkstoffe. Finden Lötprozesse bei Temperaturen von weniger als 900 °C statt werden Flussmittel eingesetzt, um störende Oxidschichten zu entfernen und eine Reoxidation während des Lötens zu verhindern. Bei höheren Prozess-temperaturen kann ohne Flussmittel gearbeitet werden, wenn die Prozessatmosphäre entsprechend eingestellt wird. Dazu wird entweder im Hochvakuum oder in inerter beziehungsweise reduzierender Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Die physikalischen und chemischen Vorgänge, die an den Phasengrenzen Metall/Metalloxid/Gasphase während des Lötprozesses unter Temperatureinfluss stattfinden sind nicht geklärt. So findet nach der thermophysikalischen Theorie ein Abbau der Chromoxidschicht bei chromhaltigen Edelstählen unter Hochvakuum bei Temperaturen um 1000 °C nicht statt. Experimente zeigen hingegen, dass sich derartige Stähle unter den genannten Prozessbedingungen löten lassen. Ähnliche Phänomene treten bei aluminium- und titanhaltigen Edelstählen auf.

Nur ein Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen bietet die Möglichkeit, bisher nicht oder nur schwer lötbare Hochleistungsstähle dem Verbinden durch Löten zugänglich zu machen. In diesem Beitrag wird die Problematik anhand eines Vergleichs zwischen einem aluminiumhaltigen ferritischen Edelstahl und einem aluminiumfreien austenitischen Edelstahl verdeutlicht. Ausgehend von diesem Vergleich wird ein Satz von Analysemethoden beschrieben und ein Ansatz vorgestellt, der entwickelt wurde, um Experimente in Labor und Vakuumofen direkt miteinander vergleichen zu können. Diese Werkzeuge dienen als Voraussetzung für die folgenden Arbeiten zur Aufklärung der Desoxidationsmechanismen der oben genannten Stahlsorten während der Lötprozesse.

2 Experimentelles

2.1 Untersuchungsmethoden

Die chemische Analyse vor und nach dem Tempern der Edelstähle wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Dabei treffen Röntgenphotonen bekannter Energie auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe. Durch Stoßprozesse wird die Energie dieser Photonen auf Elektronen der Probenatome übertragen, die daraufhin emittiert werden. Diese Elektronen werden detektiert und ihre Energie bei Verlassen des Probenmaterials wird bestimmt. Anhand der bekannten Energie der Photonen und der gemessenen Energie der Elektronen lässt sich die Energie bestimmen, mit der die Elektronen im Festkörper gebunden waren. Diese Bindungsenergien lassen sich chemischen Elementen zuordnen, sodass die chemische Zusammensetzung der Oberfläche bis in eine Tiefe von ca. 10 nm berechnet werden kann. Zusätzlich ist es mit XPS möglich, Aussagen darüber zu treffen, an welchen chemischen Bindungen bestimmte Elemente beteiligt sind. XPS wird im Ultrahochvakuum durchgeführt.

Um Veränderungen in der Topografie und der Struktur von Korngrenzen der Probenoberfläche zu untersuchen wurde ein konfokales Laserrastermikroskop (CLSM) eingesetzt. Dieses Mikroskop ist ein Lichtmikroskop mit verbesserter Auflösung. Mit einem auf die abzubildende Probe fokussierten Laserstrahl wird die Probe abgerastert und das reflektierte Licht wird detektiert. Dieser Vorgang wird in verschiedenen Ebenen wiederholt. Reflektiertes Licht, welches nicht aus der entsprechenden Fokusebene des Laserstrahls kommt, wird durch eine Lochblende vor dem Detektor blockiert, so dass die Bildinformation ausschließlich aus der entsprechenden Fokusebene stammt. Da immer nur ein Punkt der Probe beleuchtet wird, ist die laterale Auflösung eines typischen CLSM, mit ca. 200 nm, um 1/3 besser als bei einem herkömmlichen Lichtmikroskop. Die axiale Auflösung des Mikroskops kann mit statistischen Mitteln auf wenige Nanometer reduziert werden.

2.2 Materialien

Für die Experimente wurden zwei Edelstähle gewählt. Dabei handelt es sich um einen aluminiumfreien austenitischen Chrom-Nickel-Stahl (1.4301) und einen aluminiumhaltigen ferritischen Chrom-Stahl (1.4762). Während der austenitische Chrom-Nickel-Stahl ein häufig eingesetzter Konstruktionswerkstoff für die Herstellung von Edelstahlbauteilen ist und sich in der Regel problemlos bei Verwendung von Hochtempera-

turloten auf Cu- oder Ni-Basis löten lässt, ist der genannte ferritische Chromstahl, der aufgrund seines zusätzlichen Aluminiumanteils von ca. 1,5 Ma.-% besonders hitzebeständig ist, außerordentlich schwer zu löten.

2.3 Probenpräparation und experimentelles Vorgehen

Die Proben beider Stahlsorten sind polierte, 1 mm dicke Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm, die vor der Verwendung im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt wurden. Vor dem Tempern wurden CLSM-Bilder der Probenoberflächen aufgenommen und deren Stöchiometrie mit XPS bestimmt. Darauf folgend wurden Proben beider Stahlsorten im Ultrahochvakuum bei ca. 5×10^{-8} hPa auf 1000 °C erwärmt und für 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Die Temperatur wurde während des gesamten Experiments mit einem Pyrometer überwacht. Direkt nach dem Temperprozess wurden XPS-Messungen im Ultrahochvakuum durchgeführt. Nach dem Transfer an Atmosphäre fanden erneut CLSM-Messungen statt.

3 Ergebnisse

3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die *Abbildungen 1* und *2* zeigen über einen weiten Energiebereich aufgenommene Röntgenphotoelektronenspektren zur Identifikation der an der Oberfläche beider Werkstoffe vorhandenen Elemente bei Raumtemperatur und nach dem Tempern bei 1000 °C. Die Spektren beider Werkstoffoberflächen vor dem Tempern zeigen hauptsächlich Kohlenstoff, der aus Kohlenwasserstoffverunreinigungen herrührt und Sauerstoff, der in diesen Verunreinigungen oder den Oxiden der Passivschicht gebunden ist. Beide Oberflächen weisen Eisenoxid- und Chromoxidanteile auf. Nach Erreichen einer Probertemperatur von 1000 °C im Ultrahochvakuum (5×10^{-8} hPa) hingegen sind die Oberflächen beider Stahlproben frei von Kohlenstoff und Sauerstoff. Daraus lässt sich schließen, dass bei diesen Temperaturen sowohl die Oberflächenverunreinigungen als auch die oxidischen Passivschichten entfernt wurden. Die aus den Spektren für ungetemperte und getemperte Stahlproben ermittelten Oberflächenzusammensetzungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. An der Oberfläche der Probe des Stahls 1.4301 liegen nach dem Tempern die Elemente Ni, Mn, Fe, Cr, Mo und Stickstoff vor. Die Elemente Mn und Mo scheinen sich, ebenso wie der Stickstoff, an der Oberfläche anzureichern. Nach dem Tempern liegt neben metallischem Chrom eine zweite Spezies vor, die Chromnitrid zugeordnet werden kann.

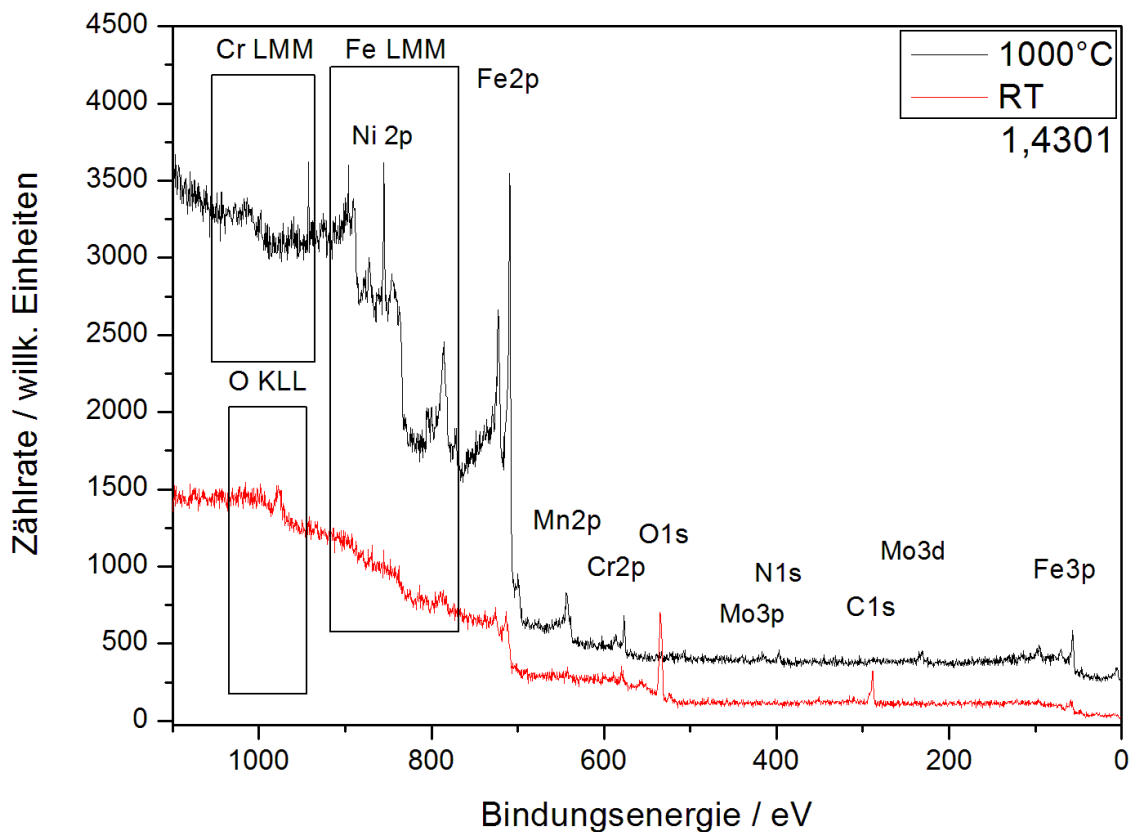


Abb. 1: Übersichtsspektren der XPS-Experimente an einer Probe des Werkstoffs 1.4301 bei Raumtemperatur und nach dem Tempern bei 1000°C.

Der 1.4762 Stahl weist ausschließlich Eisen und Chrom an der Oberfläche auf. Chrom liegt in diesem Fall nur in metallischer Form vor. Der Stahlwerkstoff müsste im Grundzustand ca. 2-3 at.% Aluminium aufweisen. Nach dem Tempern ist kein Aluminium an der Oberfläche zu finden.

Tab. 1: Oberflächenzusammensetzungen der beiden Stahlproben bei Raumtemperatur (RT) und nach dem Tempern bei 1000°C. Angaben in Atomprozent.

Element	1.4301		1.4762	
	RT	1000°C	RT	1000°C
C	45	-	59	-
O	44	-	36	-
Fe	9	69	5	86
Cr	2	7	<1	14
Ni	-	5	-	-
Mn	-	9	-	-
Mo	-	3	-	-
N	-	7	-	-

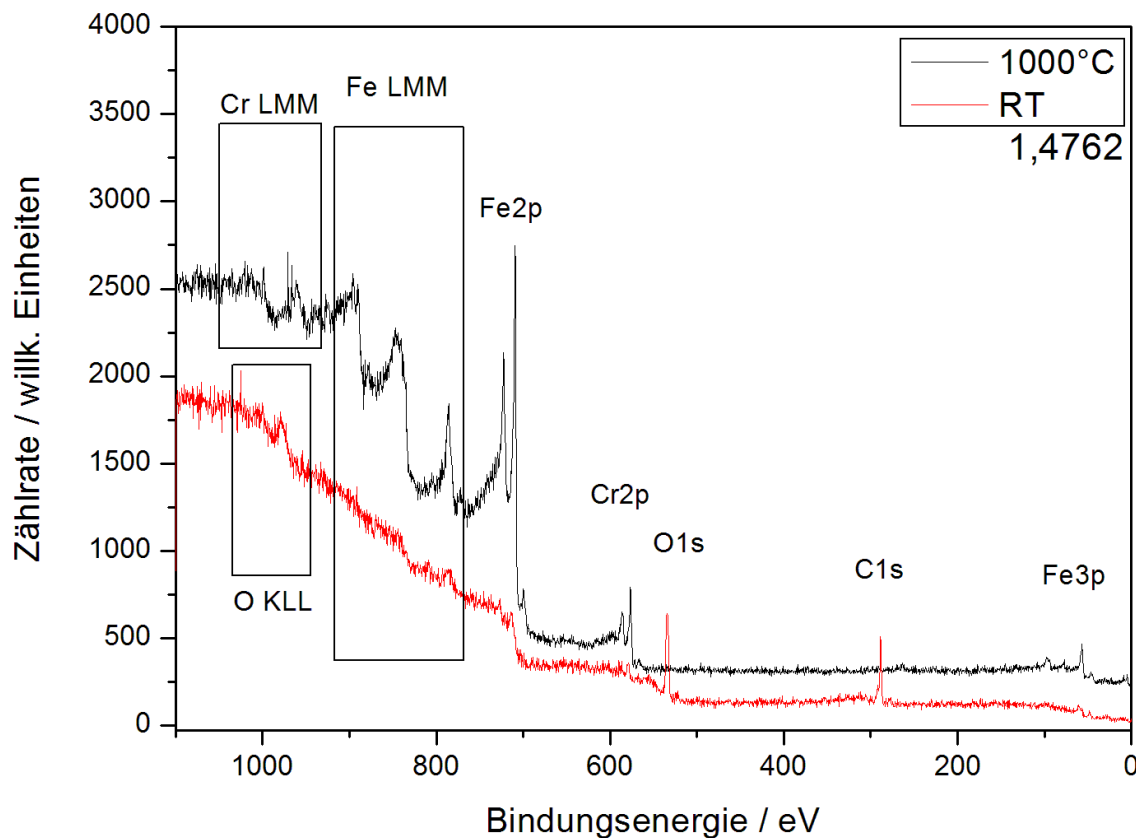


Abb. 2: Übersichtsspektren der XPS-Experimente an einer Probe des Werkstoffs 1.4762 bei Raumtemperatur und nach dem Tempern bei 1000°C.

In Abb. 3 sind die Veränderungen der Kohlenstoffanteile an der Oberfläche beider Stähle während des Temperns zwischen Raumtemperatur und 1000 °C aufgetragen, die Temperatur wurde schrittweise erhöht. Die Kohlenstoffanteile nehmen kontinuierlich ab, bis die Stahloberflächen bei 750 °C für die Stahlsorte 1.4301, beziehungsweise zwischen 900 °C und 1000 °C im Fall des Stahls 1.4762, kohlenstofffrei sind.

Abbildung 4 zeigt die Entwicklung des Sauerstoffanteils während des Temperns. Die Zunahme dieses Anteils an beiden Oberflächen bis etwa 500 °C – 600 °C ist auf die Abnahme von Kohlenstoffverunreinigungen zurückzuführen, durch die die Signale der Metalloxidanteile an Intensität gewinnen. Steigt die Temperatur über 600 °C nehmen die Sauerstoffanteile ab, eine sauerstofffreie Oberfläche wird bei 750 °C beziehungsweise 900 °C – 1000 °C für die Werkstoffe 1.4301 respektive 1.4762 erreicht.

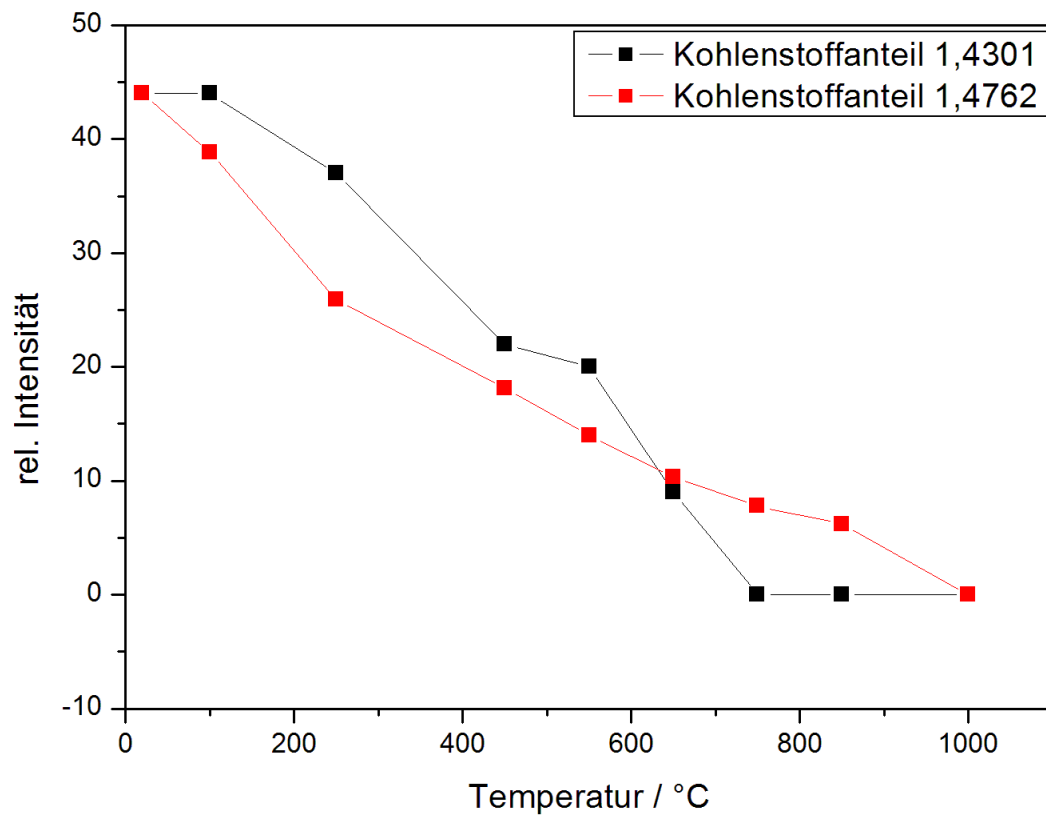


Abb. 3: Veränderung der Kohlenstoffanteile während des Temperns. Die relativen Intensitäten sind auf den Ausgangswert des Kohlenstoffanteils normiert.

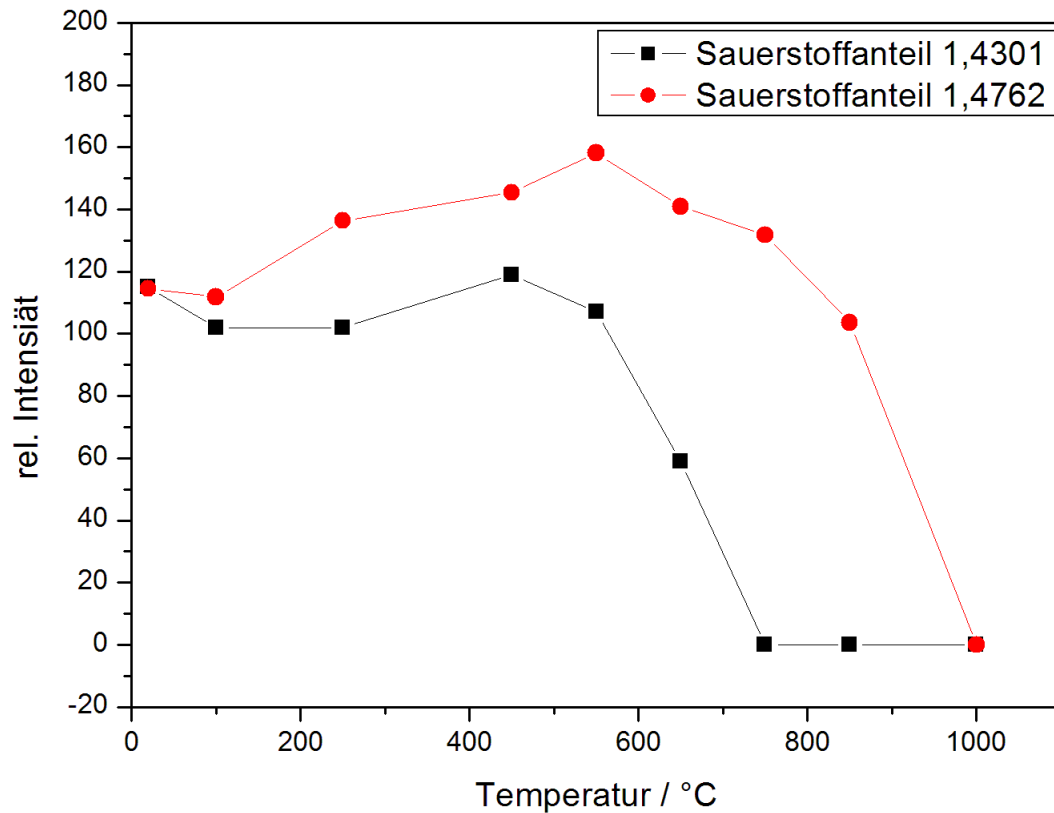


Abb. 4: Veränderung der Sauerstoffanteile während des Temperns. Die relativen Intensitäten sind auf den Ausgangswert des Sauerstoffanteils normiert.

Die Oberfläche des 1.4301 Stahls ist also bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen im UHV kohlenstoff- und sauerstofffrei als die des 1.4762. Qualitativ entspricht das den Erkenntnissen zur Lötbarkeit dieser Stähle im Vakuumofen. Allerdings liegen die Temperaturen, bei denen üblicherweise eine Benetzung der Oberflächen einsetzt, deutlich höher (bei 1.4301 etwa ab 900 °C, beim 1.4762 ab etwa 1100 °C). Damit liegt die Vermutung nahe, dass das um etwa drei Größenordnungen bessere UHV der Messapparatur im Vergleich zu einem Hochvakuumlötofen hierfür verantwortlich ist. Es bleibt daher zu klären, ob hierbei der extrem niedrige Sauerstoffpartialdruck, wie oben diskutiert, eine maßgebliche Rolle spielt, oder ob noch andere Mechanismen, die insbesondere unter UHV-Bedingungen zum Tragen kommen könnten (zum Beispiel die Bildung und das Abdampfen von volatileren Suboxiden), auftreten.

3.2 Konfokale Laserrastermikroskopie (CLSM)

Vor und nach dem Tempern bis 1000 °C wurde die Oberflächenmorphologie der Stahlproben mit CLSM abgebildet. Einen Vergleich der ungeheizten und der geheizten Stahloberfläche des Werkstoffs 1.4301 zeigen Abb. 5 und Abb. 6.



Abb. 5: Konfokalmikroskopiebild der Oberfläche einer Probe des Stahlwerkstoffs 1.4301 vor dem Tempern.

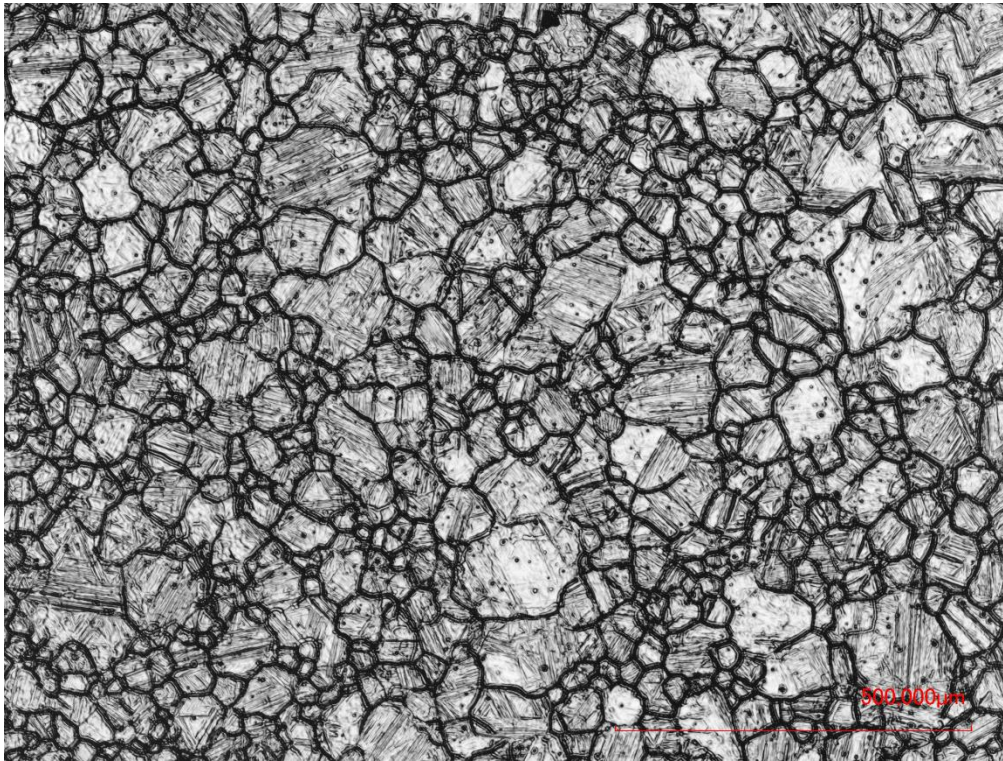


Abb. 6: Konfokalmikroskopiebild der Oberfläche einer Probe des Stahlwerkstoffs 1.4301 nach dem Tempern bei 1000 °C.

Es findet eine deutliche Veränderung des Gefüges statt, die mittlere Rauheit nimmt von 0,50 µm auf 4,08 µm zu. Es entstehen neue Körner mit ausgeprägten Korngrenzen. Die Veränderung der Morphologie der Probe des 1.4762 Stahls nach dem Tempern wird in *Abb. 8* deutlich. Die mittlere Rauigkeit steigt von 0,46 µm vor dem Tempern (vgl. *Abb. 7*) auf 1,79 µm nach dem Tempern an. Es bilden sich schmale Korngrenzen aus. Außerdem entstehen an der Oberfläche Poren, die auf einen Materialverlust beziehungsweise Materialdiffusion hindeuten.

Die Tatsache, dass neben einer veränderten chemischen Zusammensetzung der Oberflächen mit dem Tempern auch Umkristallisationsprozesse beobachtet werden, liefert einen weiteren Erklärungsansatz für die Beseitigung oxidischer Oberflächenbelegungen. Denkbar ist, dass sich insbesondere die thermodynamisch sehr stabilen Oxide wie Chromoxid oder Aluminiumoxid an den neu entstandenen Korngrenzen angereichert haben. Detaillierte Analysen dieser Korngrenzen können hierauf eine Antwort geben.

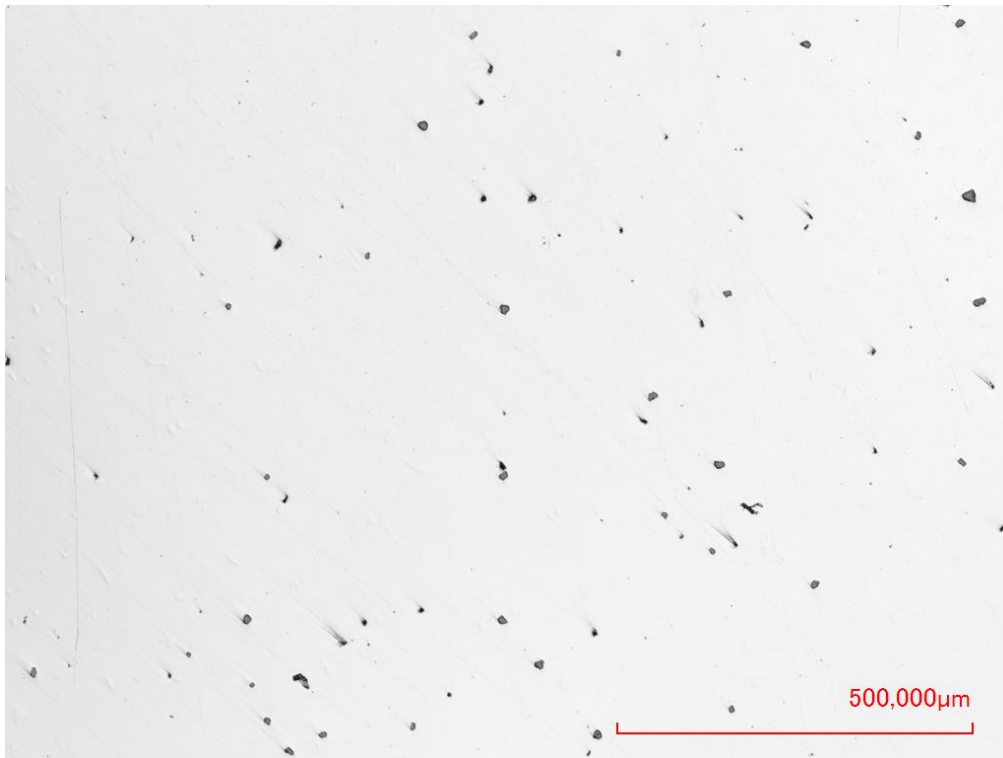


Abb. 7: Konfokalmikroskopiebild der Oberfläche einer Probe des Stahlwerkstoffs 1.4762 vor dem Tempern.

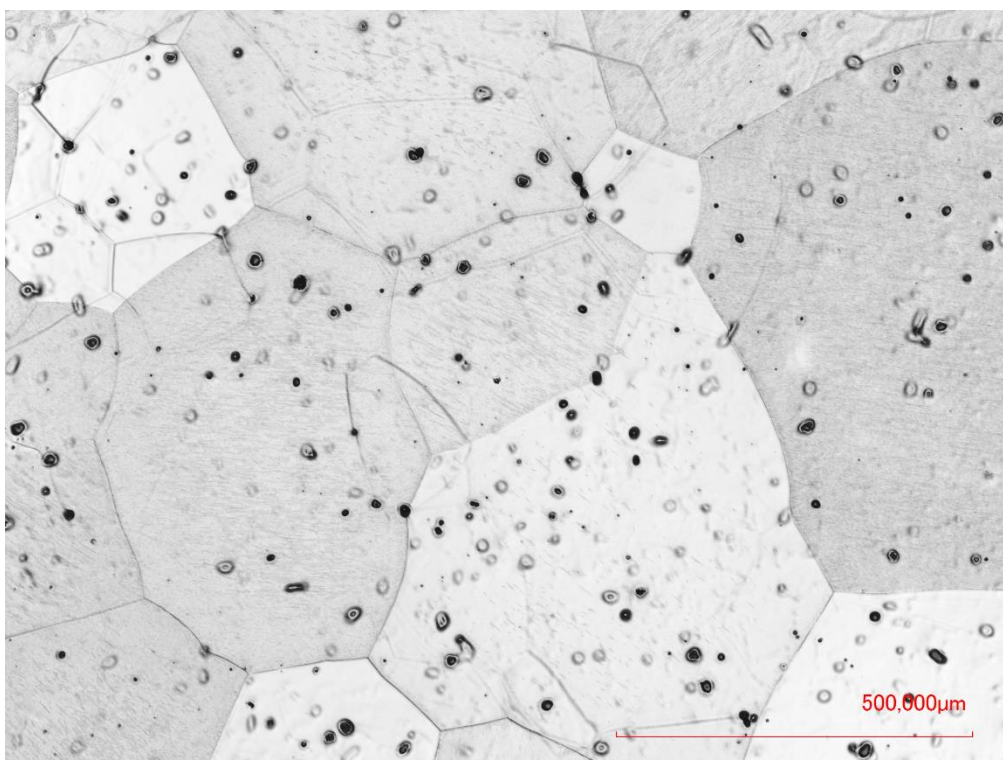


Abb. 8: Konfokalmikroskopiebild der Oberfläche einer Probe des Stahlwerkstoffs 1.4762 nach dem Tempern bei 1000 °C.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass sich die Oxidschichten von Stählen unterschiedlicher Lötbarkeit durch Tempern im Ultrahochvakuum bei 1000 °C entfernen lassen. Dabei zeigte sich an der Oberfläche des Werkstoffs 1.4301 eine Anreicherung unter anderem von Mangan und Stickstoff. An der Oberfläche des Werkstoffs 1.4762 ist nach dem Tempern kein Aluminium vorhanden. Deutliche Unterschiede zwischen den Stahlwerkstoffen zeigten sich hinsichtlich der Temperatur, bei der die Oberflächen beider Werkstoffe frei von Kohlenstoff und Sauerstoff sind und damit keine für das Löten hinderliche Oxidschicht oder kohlenstoffhaltige Verunreinigungen mehr aufweisen. Diesen Zustand erreicht der Werkstoff 1.4762 bei 900 °C – 1000 °C, während der Werkstoff 1.4301 bereits bei 750 °C frei von Kohlenstoff und Sauerstoff ist. Mittels CLSM konnte gezeigt werden, dass beide Werkstoffe unterschiedliche Umkristallisationsprozesse während des Temperns durchlaufen.

Warum gibt es diese Unterschiede? Und welchen Einfluss haben sie auf das Löten der Stähle? Welche Parameter des Lötprozesses müssen variiert werden um gute Lötbarkeit zu gewährleisten?

Das übergeordnete Ziel ist es, die zugrunde liegenden chemischen und physikalischen Mechanismen zu verstehen und aus den gewonnenen Erkenntnissen heraus die Lötbarkeit von Hochleistungsedelstählen zu verbessern. Um die zuvor genannten Fragen zu beantworten ist der Bau einer Reaktionskammer geplant, in der sich die Bedingungen, die während des Lötprozesses im Vakuumofen herrschen, nachstellen lassen. Diese Kammer ist mit dem im UHV befindlichen Analysebereich verbunden, sodass Atmosphäreneinflüsse ausgeschlossen werden können. Die Stahlproben werden in mehreren Tempersritten untersucht. Die Topografie soll mit konfokaler Laserrastermikroskopie (CLSM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht werden. Die Oberflächenzusammensetzung wird mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Augerelektronenspektroskopie (AES), die Volumenzusammensetzung mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt. Zur Erstellung von Tiefen- und damit Diffusionsprofile vor allem an Korngrenzen dienen Augerelektronenspektroskopie (AES) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). Außerdem wird die Desorption von Oberflächenbestandteilen mit Thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) überwacht.

Ein Ansatz zur Verbesserung der Lötbarkeit der Stähle ist die Variation der Prozessatmosphäre mit silandotiertem Argon-Großvakuum [2]. Der Einfluss dieser Atmosphä-

re auf den Oxidschichtabbau und das Lötergebnis soll mit den oben genannten Methoden untersucht werden.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung der Arbeiten zum Vakuumlöten unter den Fördernummern MA1893/24 und MO881/22-1. Außerdem möchten wir uns bei Prof. Dr. Frank Endres für die Bereitstellung des konfokalen Laserrastermikroskops und John Meuthen für dessen Bedienung bedanken.

Literatur

- [1] R. W. Messler, *Joining of materials and structures: From pragmatic process to enabling technology*. Amsterdam: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.
- [2] F. W. Bach, K. Möhwald, U. Holländer, and C. Roxlau, “SCIB - Self-Cleaning Inert-Gas Brazing - Ein neues Verfahren zum flussmittelfreien Hartlöten korrosionsbeständiger Konstruktionswerkstoffe,” in *DVS-Berichte*, vol. 243, *Tagungsband zum 8. Internationalen Kolloquium Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen (LÖT 2007)*, Düsseldorf: DVS, 2007, pp. 235–241.

Autorenanschrift

Dr.-Ing. habil. Kai Möhwald

Institut für Werkstoffkunde (IW) Leibniz Universität Hannover

Außenstelle Witten, Bereich FORTIS

Stockumer Str. 28

58453 Witten

E-Mail: moehwald@iw.uni-hannover.de

Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Maus-Friedrichs

Technische Universität Clausthal

Clausthaler Zentrum für Materialtechnik

Leibnizstraße 9

38678 Clausthal-Zellerfeld

E-Mail: w.maus-friedrichs@pe.tu-clausthal.de